INSTITUT DE FRANCE.

ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES.

6

Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXI, séance du 27 octobre 1845.

RAPPORT

SUR

UN MÉMOIRE DE M. WURTZ,

INTITULÉ :

RECHERCHES SUR LES ACIDES DU PHOSPHORE.

Commissaires, **MM. Pelouze, Regnault, Dumas** rapporteur.

« L'Académie nous a chargés, MM. Pelouze, Regnault et moi, d'examiner un Mémoire de M. Wurtz, intitulé : *Recherches sur les acides du phosphore;* nous venons lui rendre compte de notre mission.

» Lorsque, sous l'inspiration de Lavoisier, la chimie moderne a pris la forme nouvelle sous laquelle elle a rendu de si éclatants services à la philosophie naturelle et aux arts utiles, le classement des corps oxydés devint l'objet très-particulier de l'attention des auteurs de la nomenclature qui fut adoptée par l'Académie.

» On avait reconnu par l'expérience que le même corps pouvait se com-

biner en plusieurs proportions avec l'oxygène et qu'il constituait ainsi, tantôt plusieurs oxydes, tantôt plusieurs acides.

» De là, la nécessité de varier la nomenclature de ces corps divers, formés par un même radical; de là, les noms d'acides phosphorique, hypophosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux, par lesquels on désigne les divers acides connus du phosphore.

» Ces noms indiquent ou veulent indiquer que tous ces acides, formés de phosphore et d'oxygène seulement, renferment des quantités d'oxygène croissantes à partir de l'acide hypophosphoreux, pour la même quantité de phosphore.

» Ils conduisent implicitement à regarder comme essentiellement différentes les unes des autres les molécules de ces divers acides, puisque, en acceptant la manière actuelle de calculer les équivalents, on trouverait qu'ils renferment :

» L'acide phosphorique, 6 molécules, savoir, 5 d'oxygène et 1 de phosphore;

» L'acide phosphoreux, 4 molécules, savoir, 3 d'oxygène et 1 de phosphore;

» L'acide hypophosphoreux, 2 molécules, savoir, 1 d'oxygène et 1 de phosphore.

» Dans la théorie de Lavoisier, les trois acides du phosphore renfermeraient donc, dans leur molécule propre, des molécules élémentaires en nombre très-divers; le premier en contiendrait 6, le second 4 et le troisième 2 seulement. D'après cela, personne n'a pu songer, au premier abord, à réunir ces divers acides en un même système ou type moléculaire.

» M. Wurtz vient proposer, se fondant sur des expériences qui lui sont propres, d'envisager, au contraire, tous les acides du phosphore comme renfermant le même nombre de molécules, comme étant tous susceptibles, en conséquence, de rentrer dans un même type chimique formé de 6 molécules élémentaires.

» L'acide phosphorique renfermerait toujours 1 molécule de phosphore et 5 d'oxygène, PO^5;

» L'acide phosphoreux contiendrait 1 molécule d'hydrogène en remplacement de 1 molécule d'oxygène PHO^4;

» L'acide hypophosphoreux aurait enfin perdu 2 molécules d'oxygène et gagné 2 molécules d'hydrogène à la place, ce qui en ferait PH^2O^2.

» Ainsi, au lieu de trois types pour les acides du phosphore, nous n'au-

rions plus que le type général PO^5 modifié par des substitutions qui pourraient faire prévoir l'existence, non-seulement des corps déjà connus PHO^4 et PH^2O^3, mais aussi, celle des deux corps qui compléteraient la série PH^3O^2 et PH^4O.

» Les chimistes voient facilement, à l'aspect de ces formules, qu'elles prennent leur point de départ dans l'intervention de l'eau.

» Jusqu'ici, on avait supposé que les acides du phosphore pouvant exister sans eau étaient susceptibles de se combiner avec elle.

» M. Wurtz admet, au contraire, que deux de ces acides n'existent qu'en combinaison avec les éléments de l'eau. Il place dans leur molécule même cette eau qu'on mettait à côté d'elle, et il arrive ainsi aux analogies remarquables que nous venons d'établir.

» Ainsi, la question que M. Wurtz s'est proposé de résoudre consiste à savoir si les acides phosphoreux et hypophosphoreux sont des oxydes du phosphore susceptibles de se combiner avec l'eau, les molécules de l'oxyde et de l'eau demeurant distinctes, ou bien si ces molécules, confondant leurs éléments, donnent naissance à un système moléculaire unique, mais plus complexe. Question grave et délicate qui se reproduit sous toutes les formes dans les recherches de la chimie actuelle.

» Examinons sur quelles preuves M. Wurtz s'appuie pour fonder son opinion particulière, et faisons ressortir les faits qu'il considère comme décisifs, après avoir marqué le but qu'il s'est proposé d'atteindre.

» Si l'acide hypophosphoreux renferme seulement PO comme on l'avait cru jusqu'ici, il doit être facile, dit M. Wurtz, d'isoler ce corps ou du moins de le rencontrer en combinaison pure et simple avec une base.

» Or, jusqu'ici, l'acide hypophosphoreux sec PO est un corps purement hypothétique; on ne l'a jamais isolé. Tout en convenant du fait, cet argument n'a pas grande importance pour nous. Le corps PO pourrait exister à l'état libre, sans qu'on fût autorisé à en conclure qu'il se retrouve tel quel dans l'acide hypophosphoreux.

» Mais, ce qui est plus décisif, c'est l'analyse de quinze hypophosphites divers par leur base qui a constamment offert à M. Wurtz une composition telle, qu'indépendamment de la molécule PO et de celle de la base, le sel renfermait toujours H^2O^2.

» Ainsi, pour se conformer à l'usage, en ce qui concerne la constitution et la nature des hypophosphites, il faudrait dire que ces sels contiennent toujours 3 molécules composées, savoir : la molécule PO qui serait l'acide; la molécule RO qui serait la base, et 2 molécules d'eau H^2O^2.

» M. Wurtz préfère les envisager comme étant formées d'une base RO et d'un acide PH^2O^3.

» Rien n'empêcherait de les représenter tout simplement comme des corps du type $\frac{PH^2O^4}{R}$ ou PH^3O^4.

» Les hypophosphites sont d'ailleurs des sels bien définis; ils cristallisent avec facilité, ils peuvent se conserver sans altération et présentent, en un mot, toutes les garanties que les chimistes sont habitués à souhaiter, dans les recherches analytiques.

» Le tableau suivant résume toutes les analyses que M. Wurtz a faites sur les hypophosphites:

Hypophosphite de potasse.	PH^2O^3, KO
Hypophosphite d'ammoniaque.	PH^2O^3, H^4AzO
Hypophosphite de strontiane.	PH^2O^3, SrO
Hypophosphite de baryte cristallisé en aiguilles.	$PH^2O^3, BaO + HO$
Hypophosphite cristallisé en tables.	PH^2O^3, BaO
Hypophosphite de chaux	PH^2O^3, CaO
Hypophosphite de magnésie (cristallisé).	$PH^2O^3, MgO + HO + 5Aq$
Hypophosphite de magnésie (séché à 100 degrés).	$PH^2O^3, MgO + HO$
Hypophosphite de magnésie (séché à 150 degrés).	PH^2O^3, MgO
Hypophosphite de manganèse..	$PH^2O^3, MnO + HO$
Hypophosphite de manganèse (séché à 150 degrés).	PH^2O^3, MnO
Hypophosphite de zinc rhomboédrique..	$PH^2O^3, ZnO + HO$
Hypophosphite de zinc octaédrique.	PH^2O^3, ZnO
Hypophosphite de fer..	$PH^2O^3, FeO + 6HO$
Hypophosphite de cobalt.	$PH^2O^3, CoO + 6HO$
Hypophosphite de nickel..	$PH^2O^3, NiO + 6HO$
Hypophosphite de chrome.	$2PH^2O^3, Cr^2O^3 + 4HO$
Hypophosphite de chrome (séché à 200 degrés). .	$2PH^2O^3, Cr^2O^3$
Hypophosphite de cuivre.	PH^2O^3, CuO
Hypophosphite de plomb.	PH^2O^3, PbO.

» Ainsi, tous les hypophosphites, même ceux formés par des bases isomorphes à l'alumine, comme l'oxyde de chrome, renferment les éléments de 2 équivalents d'eau, que nous avons réunis dans le tableau précédent aux éléments de l'acide hypophosphoreux, et qu'il est impossible de confondre avec l'eau de cristallisation. En effet, celle-ci se dégage facilement à une température peu élevée, tandis qu'il est impossible d'éliminer à l'état d'eau l'oxygène et l'hydrogène dont il s'agit.

» Mais, si cet acide renferme de l'hydrogène au nombre de ses éléments, on doit pouvoir déplacer ce gaz, sous certaines circonstances. C'est, en effet, ce que l'expérience démontre. Si l'on fait réagir sur les hypophosphites des alcalis, ou même des corps doués de propriétés basiques bien moins énergiques, tels que le sous-acétate de plomb, l'oxyde ou le carbonate de plomb récemment précipité, il se manifeste, même à la température ordinaire, un dégagement d'hydrogène, et il se forme un phosphite. Ce qui revient à dire, d'après M. Wurtz, que l'acide hypophosphoreux s'empare d'une molécule d'oxygène empruntée à l'eau, et qu'il perd une molécule de son propre hydrogène; PH^2O^3 devenant ainsi PHO^4.

» En représentant l'acide hypophosphoreux par la formule PH^3O^4, l'expression de ce fait devient plus simple, car les bases se borneraient à dégager H^2, dont la séparation serait sans doute sollicitée par la stabilité du phosphite qui tendrait à se former.

» Sous l'influence des corps oxydants, cet hydrogène se déplace également. Mais alors il peut arriver qu'il se dégage à l'état de gaz, comme dans le cas précédent, ou bien qu'il se combine à un excès d'oxygène pour former de l'eau. Si l'on fait chauffer, par exemple, de l'acide hypophosphoreux avec du sulfate de cuivre, on peut obtenir, suivant les circonstances dans lesquelles on opère, de l'hydrure de cuivre, un dégagement d'hydrogène, ou, en présence d'un excès d'oxyde de cuivre, de l'eau et un dépôt de cuivre métallique. Cette formation d'hydrure de cuivre, observée pour la première fois par M. Wurtz, ce dégagement d'hydrogène à l'état de gaz, sous l'influence d'un corps oxydant, sont certainement des faits dignes d'attention, et constituent un des principaux arguments que M. Wurtz puisse faire valoir à l'appui de son opinion.

» On conçoit assez bien, en effet, que l'oxygène de l'oxyde de cuivre intervenant pour ajouter à l'acide hypophosphoreux PH^2O^3, le quatrième atome d'oxygène qui doit en faire PHO^4, il y ait dégagement d'un atome d'hydrogène qui ne peut plus demeurer en combinaison dans le nouvel acide.

» On concevrait moins bien, au contraire, que l'acide hypophosphoreux, envisagé comme un hydrate PO, H^2O^2, par cela seul que sa suroxydation aurait été commencée par l'oxyde de cuivre, opérât la décomposition de l'eau et en mît l'hydrogène en liberté.

» Enfin, si nous représentons la formule de l'acide hypophosphoreux par PH^3O^4, la tendance de l'oxyde de cuivre à lui enlever l'hydrogène pour

former de l'eau s'explique sans peine; mais il n'en est plus ainsi de la formation de l'hydrure de cuivre et du dégagement d'hydrogène.

» Il y a donc dans ces deux faits quelques détails à étudier, quelques particularités importantes à mettre en lumière; ils méritent toute l'attention de l'auteur, qui devra les soumettre à une discussion sérieuse et approfondie.

» La grande analogie qui existe entre les hypophosphites et les phosphites a engagé M. Wurtz à étendre ses recherches sur l'acide phosphoreux et ses combinaisons. Cet acide est bibasique et renferme à l'état libre 3 molécules d'eau dont deux sont de l'eau basique, et dont la troisième doit, à son avis, être envisagée comme de l'eau de constitution, c'est-à-dire comme faisant partie des éléments de l'acide lui-même. En effet, M. Wurtz a retrouvé cette molécule d'eau dans tous les phosphites. Ces sels n'existent pas à l'état anhydre.

» Il a fait l'analyse de l'acide phosphoreux cristallisé, ainsi que celle d'un grand nombre de phosphites. Parmi ceux-ci, il s'est attaché surtout à bien établir la composition des phosphites acides qui sont, en général, des sels bien définis. Voici, en résumé, les résultats que M. Wurtz a obtenus pour la composition de ces sels :

Acide phosphoreux cristallisé.	PHO^4, 2HO
Phosphite neutre de potasse sec.	PHO^4, 2KO
Phosphite acide de potasse.	$2\left[PHO^4 \left\{\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right.\right] + PHO^4$, 2HO
Phosphite de soude cristallisé.	PHO^4, 2NaO + 10HO
Phosphite de soude sec.	PHO^4, 2NaO
Phosphite acide de soude.	$2\left[PHO^4 \left\{\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right.\right] + PHO^4$, 2HO + Aq
Phosphite d'ammoniaque.	PHO^4, $2H^4AzO$, 2HO
Phosphite neutre de baryte.	PHO^4, 2BaO + HO
Phosphite acide de baryte.	$PHO^4 \left\{\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right. + HO$
Phosphite acide de chaux.	$PHO^4 \left\{\begin{matrix} CaO \\ HO \end{matrix}\right. + HO$
Phosphite de cuivre.	PHO^4, 2 CuO + 4 HO
Phosphite de plomb.	PHO^4, 2 PbO
Phosphite de plomb basique.	PHO^4, 2 PbO + PbO.

» On voit qu'indépendamment de l'eau basique et de l'eau de cristallisation qui se dégage à une température plus ou moins élevée, les phosphites renferment toujours 1 équivalent d'eau dont il est impossible de les débar-

rasser. M. Wurtz, appliquant, aujourd'hui, à l'acide phosphoreux le point de vue qu'il avait, dès longtemps, énoncé pour l'acide hypophosphoreux, admet que cette eau fait partie des éléments de l'acide phosphoreux lui-même dont la formule devient alors, dans la théorie de Lavoisier, PHO^4.

» Pour établir cette hypothèse sur des bases solides, M. Wurtz ne s'est pas contenté des arguments que pouvaient lui fournir les analyses de treize phosphites différents, il a cherché à former quelques combinaisons nouvelles et plus décisives peut être, de cet acide. En faisant réagir le chlorure de phosphore sur l'alcool ordinaire et sur l'alcool amylique, il a obtenu deux acides, l'acide éthérophosphoreux et l'acide amylophosphoreux, correspondant à l'acide sulfovinique, et un éther neutre, l'éther amylophosphoreux.

» Sans vouloir décrire ici les propriétés de tous ces corps que M. Wurtz a étudiés avec soin, nous dirons seulement que les nombreuses analyses qu'il en a faites établissent d'une manière positive que l'acide phosphoreux conserve dans ces combinaisons éthérées la molécule d'eau qui est essentielle à sa constitution.

» Ainsi, la formule et la capacité de saturation

de l'acide éthérophosphoreux.	PHO^4, C^4H^5O, HO
de l'acide amylophosphoreux.	$PHO^4, C^{10}H^{11}O, HO$
de l'éther amylophosphoreux.	$PHO^4, 2C^{10}H^{11}O$

confirment pleinement le point de vue admis par M. Wurtz.

» Bien entendu, que rien n'empêche de réunir les bases dans la formule de l'acide et d'en faire ainsi le corps PH^3O^6, les phosphites acides devenant $\frac{PH^2O^6}{R}$, et les phosphites neutres $\frac{PHO^6}{R^2}$: auquel cas, les phosphites n'appartiendraient plus au même type que les hypophosphites.

» Toutes ces opinions sont tellement indépendantes de l'existence ou de la non-existence, à l'état libre, de l'oxyde du phosphore qu'on peut soustraire de ces formules, que rien n'empêche de les admettre dans ce cas particulier, encore bien qu'on connaisse le corps PO^3, à l'état isolé, de même qu'on connaît son chlorure correspondant PCl^3.

» Cependant, tous les faits observés par M. Wurtz concourent à le confirmer dans la pensée qui s'est offerte à son esprit dès l'origine de ses recherches et dont il a demandé la confirmation ou le rejet à une longue et patiente série d'analyses. La possibilité de passer d'un acide du phosphore à l'autre par des substitutions d'hydrogène à l'oxygène, ou réciproquement, devient, il faut le dire avec lui, très-vraisemblable.

» Ce qu'il a observé pour les acides du phosphore, il l'a retrouvé dans les chlorures de ce corps. En effet, le perchlorure de phosphore correspond, comme on le sait, à l'acide phosphorique anhydre. Or, il peut donner naissance à deux composés spéciaux quand on le traite par l'eau ou par l'hydrogène sulfuré. Dans les deux cas, il perd du chlore et prend à sa place du soufre ou de l'oxygène.

» On a donc ainsi PCh^5 pour le perchlorure de phosphore; PS^2Ch^3 pour le chlorosulfure de phosphore; PO^2Ch^3 enfin pour l'oxychlorure de phosphore, corps particulier que M. Wurtz obtient en traitant le perchlorure de phosphore par l'eau. C'est le composé liquide qu'on avait regardé jusqu'ici comme un hydrate de perchlorure de phosphore.

» M. Wurtz trouverait donc une série, très-complète déjà, de corps renfermant le même nombre de molécules, pouvant dériver les uns des autres, et de nature à être ramenés peut-être à un même type, savoir :

Perchlorure de phosphore....	Ch^5P
Oxychlorure de phosphore....	$\left\{\begin{matrix} Ch^3 \\ O^2P \end{matrix}\right.$
Sulfochorure de phosphore...	$\left\{\begin{matrix} Ch^3 \\ S^2P \end{matrix}\right.$
Acide phosphorique.....	O^5P
Acide phosphoreux.....	$\left\{\begin{matrix} O^4P \\ H \end{matrix}\right.$
Acide hypophosphoreux.....	$\left\{\begin{matrix} O^3P \\ H^2 \end{matrix}\right.$

» M. Wurtz fait remarquer que si les analogies si simples, conséquences nécessaires de la théorie de Lavoisier convenablement interprétée pour des cas de cette nature, sont un peu altérées, quand on envisage les acides du phosphore selon la théorie de Davy, il s'en révèle d'autres non moins remarquables entre ces acides, sous cette nouvelle forme. En effet, si l'on représente par

PHO^6 l'acide phosphorique monobasique,
PH^2O^7 l'acide phosphorique bibasique,
PH^3O^8 l'acide phosphorique tribasique,

il est bien extraordinaire que PH^3O^4, l'acide hypophosphoreux, soit monobasique comme le premier, et renferme comme lui 7 molécules unies à

1 molécule de phosphore ; et que PH^3O^6, l'acide phosphoreux, soit bibasique comme le second, et contienne comme lui 9 molécules combinées à 1 molécule de phosphore.

» On aurait donc les deux séries convergentes vers le corps PH^3O^8, qu'on observe dans le tableau suivant :

	PH^3O^8,	acide tribasique;
PH^2O^7,	PH^3O^6,	acides bibasiques ;
$PH\ O^6$,	PH^3O^4,	acides monobasiques.

» En soustrayant de la molécule PH^3O^8, 1 ou 2 molécules d'hydrogène et 1 ou 2 molécules d'oxygène, elle deviendrait bibasique ou monobasique, ce qui se conçoit sans peine. Mais ce qui est plus digne d'attention, c'est que la même molécule, en perdant 2 ou 4 molécules d'oxygène, pourrait éprouver la même modification.

» Il est presque impossible de méconnaître l'égalité qui existe entre les termes

$$PO^7 + H^2 = \begin{matrix} PO^6 \\ H \end{matrix} + H^2,$$

$$PO^6 + H = \begin{matrix} PO^4 \\ H^2 \end{matrix} + H;$$

où l'on voit clairement que les acides phosphoreux et hypophosphoreux renferment de l'hydrogène remplaçant de l'oxygène et de l'hydrogène susceptible d'être remplacé par un métal; c'est-à-dire de l'hydrogène à deux états distincts.

» Ces rapprochements pourraient être multipliés encore, mais nous laisserons à l'auteur le soin de les développer et de les appuyer par les expériences qu'il exécute avec tant de succès, dans une voie qu'il s'est ouverte, qui lui promet bien des découvertes encore, et où nous ne saurions trop l'encourager à persévérer.

» Le suffrage de l'Académie lui en fera un devoir.

» Les faits observés par M. Wurtz ont paru à votre Commission très-dignes de l'attention des chimistes. Quelques-uns de ces faits sont nouveaux ; tous sont bien observés et bien discutés : l'opinion énoncée par l'auteur est très-digne d'intérêt. En conséquence, elle a l'honneur de vous proposer l'insertion de son Mémoire dans le *Recueil des Savants étrangers.* »

Les conclusions de ce Rapport ont été adoptées.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.